Ueber einige neue Derivate

des

Chlorpseudocumols,

Mono- und Dibrommesitylens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Max Franke

aus Görschen i/Pr.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1891.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0066

I.

Einwirkung der Schwefelsäure auf symmetrisches Chlorpseudocumol.

Bekanntlich wirkt Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe bei längerer Einwirkung nicht nur sulfurierend, sondern ruft auch weitergehende Umlagerung im Molekül hervor. So fand Jacobsen, dass das Durol[1]) nicht die erwartete Sulfonsäure lieferte, sondern zur Hauptsache eine Umlagerung der Methylgruppen erlitt. Er liess die Schwefelsäure längere Zeit auf das Durol bei gewöhnlicher Temperatur einwirken und fand schliesslich, dass sich ausser Hexamethylbenzol, Sulfonsäuren des Prehnitols und des Pseudocumols gebildet hatten, nämlich die beiden Pseudocumolsulfonsäuren:

$$\overset{1}{CH_3}\ \overset{3}{CH_3}\ \overset{4}{CH_3}\ \overset{5}{SO_3H} \text{ und } \overset{1}{CH_3}\ \overset{3}{CH_3}\ \overset{4}{CH_4}\ \overset{2}{SO_3H}$$

Gleichzeitig stellte er bei seinen Versuchen fest, dass die Schwefelsäure auf das Pentamethyl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX. pag. 1209.

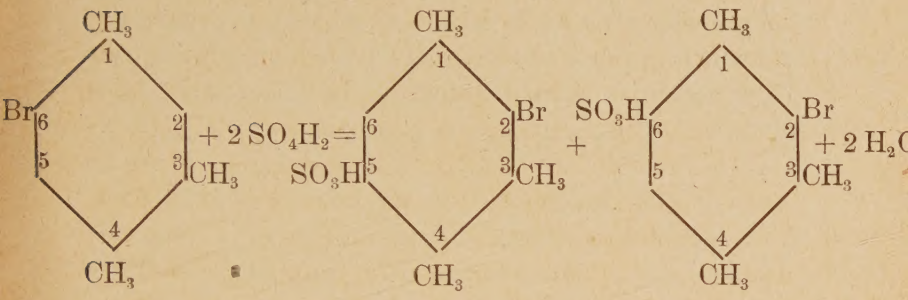
benzol[1]) in ähnlicher Weise einwirkte, wie auf das Durol. Es bildeten sich auch hierbei Hexamethylbenzol und die Sulfonsäure des Prehnitols aber wiederum keine Sulfonsäure des Pentamethylbenzols. Indem er beide Beobachtungen mit einander verglich, kam er zu dem Schluss, dass die Einwirkung der Schwefelsäure in beiden Fällen zur Bildung eines nächst höher methylierten und eines nächst niedrig methylierten Kohlenwasserstoffs führe. Im ersteren Falle hatten sich ausser den Kohlenwasserstoffen Prehnitol und Hexamethylbenzol noch Pseudocumol gebildet; er nimmt nun an, dass zunächst nur Pentamethylbenzol entstehe, welches sich jedoch zu zwei Molekülen in der Weise umlagert, dass Hexamethylbenzol und Prehnitol resultieren. Es ist also die Umsetzung, vorausgesetzt dass Pentamethylbenzol aus dem Durol intermediär entsteht, vollkommen analog derjenigen des Pentamethylbenzols. Seine Untersuchungen dehnte er dann auf die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe aus und beschäftigte sich zunächst mit dem Bromdurol[2]). Er fand, dass die Umsetzungen in analoger Weise sich vollzogen wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol und Pentamethylbenzol, nur mit dem Unterschied, dass nicht eine Methylgruppe, sondern ein Bromatom übertragen wurde, hierbei also Dibromdurol und Durol und letzteres wieder in Hexamethylbenzol, Prehnitolsulfosäure und zwei Pseudocumolsulfonsäuren gespalten wurde.

Weiter beschäftigte er sich dann, sowie sein Schüler Kürzel mit der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Halogenderivate des Pseudocumols.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XX. pag. 8969.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XX. pag. 2839.

Jacobsen[1]) fand, dass bei längerem Einwirken der Schwefelsäure auf symmetrisches Brompseudocumol eine Wanderung der Bromatome erfolgte und zwar von Stellung 6 nach 2.



Die Konstitution dieser Verbindung bewies er dadurch, dass er die sulfonsauren Salze mittels Zinkstaub und Ammoniak entbromte und durch Verreiben mit Phosphorpentachlorid und Eintragen in Ammoniak das Sulfamid darstellte. Hierdurch gelangte er zu zwei verschiedenen, der Konstitution nach bekannten Sulfamiden, die die SO_2NH_2-Gruppe in 5 resp. 6 enthielten, es konnte mithin das Bromatom von Stellung 6 nur nach 2 gewandert sein.

Ausserdem hatte sich hierbei in Form eines grauweissen Schlammes, welcher vermittelst alkoholhaltigem Toluol gereinigt und schliesslich im Vacuum destilliert wurde, ein Körper ausgeschieden, dessen Analyse annähernd die procentische Zusammensetzung des Tribrompseudocumols ergab; indessen konnte nicht konstatiert werden, dass sich bromfreie Sulfonsäuren gebildet hatten.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXII. pag. 1581.

Kürzel[1]) gelangte durch Behandeln des symmetrischen Jodpseudocumols mittels Schwefelsäure zu zwei isomeren Dijodderivaten, von denen das eine bei 73° schmolz, während das andere erst unter 0° fest wurde, einer jodfreien und einer jodhaltigen Sulfonsäure; die erstere erwies sich als diejenige der gewöhnlichen symmetrischen Pseudocumolsulfonsäure, die letztere als die einer Monojodpseudocumolsulfonsäure.

Die Aufgabe der nachstehenden Arbeit ist, zu untersuchen, ob sich das Chlorpseudocumol beim Behandeln mit Schwefelsäure analog dem Brom- resp. Jodpseudocumol verhält.

Um zu zuverlässigen Schlüssen zu gelangen wurden folgende Wege eingeschlagen.

Das Chlorpseudocumol $C_6(CH_3)_3H_2Cl$ (1 3 4 6) wurde aus dem käuflichen Pseudocumidin $C_6(CH_3)H_2NH_2$ (1 3 4 6) nach Haller[2]) folgendermassen dargestellt:

40 gr. Substanz wurden in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und von einer 10 % Kupferchlorürlösung 200 ccm. zugesetzt. Dieses Gemisch wurde anhaltend gekocht. Nachdem die Substanz gelöst war, wurde die berechnete Menge salpetrigsaures Salz in der Hitze und unter fortwährendem Schütteln zufliessen gelassen. Es schied sich alsbald eine

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXII. pag. 1586.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. pag. 89.

öiartige Schicht auf der Flüssigkeit ab, welche mit Wasserdämpfen übergetrieben wurde. Das mit Nitroprodukten und Phenolen verunreinigte Rohmaterial wurde in der Kälte fest ausgeschieden. Nachdem es durch Auswaschen mit einer 10 % Natronlauge und Abpressen von den Verunreinigungen befreit war, wurde es aus Alkohol umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt schmolz bei 70—71 °, was mit dem von Haller gefundenen übereinstimmte.

0,2332 Substanz gaben 0,2203 ClAg

berechnet für Cl	22,9 %
gefunden	23,4 %

Auch versuchte ich das Chlorpseudocumol nach dem Verfahren von Gattermann[1]) darzustellen. Das Kupferpulver wurde genau nach dessen Vorschriften bereitet. Bis zur Sättigung einer conc. Kupfervitriollösung wurde anhaltend mittels feinmaschigen Siebes Zinkstaub eingetragen. Die Lösung erwärmte sich und das so erhaltene Kupferpulver setzte sich am Boden der Schale ab. Die überstehende Flüssigkeit konnte davon abgegossen werden. Nachdem letztere durch Auswaschen mit Salzsäure, um die anhaftenden Teilchen Zinkstaub zu entfernen, und schliesslich bis zur neutralen Reaktion mit Wasser behandelt war, wurde das Kupferpulver im feuchten Zustand, um es vor Oxydation zu schützen, in gutschliessenden Gefässen aufbewahrt.

Die Substanz, das Pseudocumidin, wurde mit 300 gr. Salzsäure und 150 gr. Wasser versetzt, doch ist es hierbei nicht nöthig, dass das Pseudocumidin gelöst ist. Die Lösung wird dann durch Einwerfen von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXIII. pag. 1218.

Eisstückchen auf 0 ° abgekühlt und darauf eine Lösung der berechneten Menge salpetrigsauren Salzes zufliessen gelassen. Die so erhaltene Diazolösung wird mit 40 gr. Kupferpulver zersetzt. Bei dieser Reaktion habe ich das Auftreten der Stickstoffentwicklung erst nach geraumer Zeit bemerken können; im übrigen hat es mindestens 3—4 Tage gedauert, bevor sich, wie Gattermann angiebt, alles Kupferpulver, welches zuerst sich am oberen Rand der Flüssigkeit befand, am Boden angesammelt hatte. Die überstehende Flüssigkeit wurde dann abgegossen und das Reaktionsprodukt mit Wasserdämpfen übergetrieben; ich erhielt auch hier dasselbe Chlorpseudocumol vom Schmelzpunkt 70—71 °.

Das zuerst beschriebene Verfahren von Haller ist insofern dem Gattermann'schen vorzuziehen, weil die Reaction bedeutend schneller verläuft, wenn auch nicht umgangen werden kann, dass sich Nitroprodukte und Phenole in reichlichem Masse bilden.

Das Chlorpseudocumol wurde in fein verriebenem Zustand allmälig in rauchende Schwefelsäure eingetragen. Trotz kräftigen Schüttelns währte es doch geraume Zeit bevor es vollständig gelöst war. Die Lösung wurde dann bei einer Zimmertemperatur von 20—25 ° sich selbst überlassen. Die Schwefelsäure färbte sich zuerst hellrot, wurde dann immer dunkler, bis sie zuletzt ganz dickflüssig geworden war. Der Geruch nach schwefliger Säure konnte schon am ersten

Tage konstatiert werden. Es wurden dann innerhalb 4 Wochen von 8 zu 8 Tagen Proben entnommen, diese mit kohlensaurem Barium gesättigt und aus dem Bariumsalz auf die bekannte Weise die Natronsalze dargestellt, um zu sehen, welches Derivat beim Absprengen resultierte.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt:

Von den in angegebener Weise erhaltenen Natronsalzen wurden nach einander je 10 gr. mit der doppelten Menge conc. roher Salzsäure 2 Stunden lang auf 180 ° erhitzt. Es konnte hierbei festgestellt werden, dass die Proben, bei denen nur eine ein- bis dreiwöchentliche Einwirkung der Schwefelsäure stattgefunden hatte, wenig oder gar keine Veränderung erfahren hatten, und dass das angewandte feste Chlorderivat immer in reichlicher Menge zurückgebildet war. Schliesslich nach 4—5 Wochen war ein flüssiger Körper entstanden. Derselbe stellte sich als ein isomeres des festen Chlorpseudocumols und zwar mit folgender Konstitution: $C_6H_2(CH_3)_3Cl$ (1 3 4 2) heraus, welche letztere im Verlaufe der Arbeit noch bewiesen werden wird.

Er besass gelbe Färbung, aromatischen Geruch und siedete bei 206—210 °.

Eine Chlorbestimmung führte zu folgendem Resultat:

0,1555 Substanz gaben 0,1449 ClAg

berechnet für Cl	22,9 %
gefunden	23,05 %

Es ergab sich also, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf festes Chlorpseudocumol sich ein flüssiges chlorhaltiges Derivat bildete.

Um mich zu überzeugen, ob das resultierende Salz einheitlich sei, stellte ich durch Verreiben der Salze mit Phosphorpentachlorid und Eintragen in conc. Ammoniakflüssigkeit das Sulfamid dar. Doch zeigte das gewonnene Sulfamid keinen konstanten Schmelzpunkt, so dass ich zu der Annahme gelangte, dass das Sulfamid und folglich auch das Salz, aus dem ich ersteres darstellte, aus zwei isomeren bestehe.

Nachdem ich mich durch den letzten Versuch davon überzeugt hatte, dass wirklich eine Einwirkung mit Schwefelsäure stattgefunden hatte, entschloss ich mich dazu das mir übrig gebliebene Reaktionsprodukt mit einem Male zu verarbeiten.

Die Sulfonsäuren wurden durch vorsichtigen Zusatz von Eis von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt. Die schmierigen Verunreinigungen verhinderten leider eine Trennung der freien Sulfonsäuren.

Das Ausscheiden eines Oels resp. festen Körpers in der Schwefelsäure habe ich hierbei nicht beobachten können. Die Schmiere wurde wiederholt mit Alkohol und Toluol ausgezogen, doch konnte auch hieraus kein krystallisierter Körper erhalten werden.

Die abgesogene Schwefelsäure war frei von chlorhaltigen Sulfonsäuren.

Durch wiederholtes Auskochen der humusartigen Substanz mit Wasser wurden die Sulfonsäuren schliesslich in Lösung gebracht und mit kohlensaurem Barium gesättigt. Die Bariumsalze eigneten sich zu einer Trennung nicht besonders, besser dagegen die Natronsalze. Nach Zersetzung der Bariumsalze mit schwefelsaurem Natron konnten durch frak-

tionierte Krystallisation zwei verschiedene Salze, die sich ihrem äussern Habitus nach wenig unterschieden, rein dargestellt werden.

Um ganz sicher zu sein, dass mir eine wirkliche Trennung der Salze gelungen sei, stellte ich die Sulfamide dar; das aus dem schwerlöslichen Salz gewonnene schmolz bei 177°, während das aus dem leichtlöslichen gewonnene schon bei 166° schmolz.

Schwer lösliche Salze der Chlorpseudocumolsulfonsäure.

$$C_6(CH_3)_3ClH^{1\,3\,4} \cdot SO_3H$$

Natriumsalz.

$$C_6H(CH_3)_3ClSO_3Na + H_2O$$

Aus dem betreffenden schwerlöslichen Bariumsalz dargestellt, krystallisiert in feinen kurzen Nadeln, die in heissem Wasser etwas schwer löslich sind.

Krystallwasserbestimmung.

0,5568 verloren 0,0368 H_2O

berechnet für ein Molekül	6,5 %
gefunden	6,6 %

Natriumbestimmung.

0,5256 gaben 0,0462 SO_4Na_2

berechnet für Na	8,9 %
gefunden	8,7 %

Chlorbestimmung.

0,1944 gaben 0,274 ClAg

berechnet für Cl	13,6 %
gefunden	14,1 %

Bariumsalz.

$[C_6H(CH_3)_3ClSO_3]_2Ba + 1\,H_2O$

Durch Wechselzersetzung des Natronsalzes mittels Chlorbariums dargestellt. Es krystallisiert beim Verdunsten der Lösung in kleinen Blättchen.

Krystallwasserbestimmung.

1,3629 verloren 0,0422 H_2O

berechnet für 1 Molekül	2,89 %
gefunden	3,1 %

Bariumbestimmung.

0,0887 Substanz gaben 0,0196 SO_4Ba

berechnet für Ba	22,7 %
gefunden	22,1 %

Kupfersalz.

$[C_6H(CH_3)_3ClSO_3]_2Cu$

Aus dem Bariumsalz mittels SO_4Cu gewonnen, krystallisiert in blauen glänzenden Blättchen ohne Krystallwasser.

Sulfamid.

$C_6H(CH_3)_3ClSO_2NH_2$. 177°

Das Natronsalz wurde mit der gleichen Menge PCl_5 zusammengerieben und dieses Gemisch in conc. Ammoniakflüssigkeit eingetragen. Das ausgeschiedene Produkt wurde in Alkohol gelöst; es krystallisierte aus diesem Lösungsmittel in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 177°.

Leicht lösliche Salze der Chlorpseudocumolsulfonsäure.

$C_6H(CH_3)_3ClSO_3H$.

Natriumsalz.

$C_6H(CH_3)_3ClSO_3Na + 1\,H_2O$

Diese Salze sind in Wasser leichter löslich, sind jedoch in ihrer Krystallform dem oben beschriebenen ziemlich ähnlich. Das Natriumsalz krystallisiert in weniger ausgeprägten Nadeln.

Krystallwasserbestimmung.

0,1102 verloren 0,0072 H_2O

berechnet für 1 Molekül 6,5 %

gefunden 6 %

Bariumsalz.

$[C_6H(CH_3)_3ClSO_3]_2Ba + 1\,H_2O$

Das Bariumsalz, ebenfalls durch Wechselzersetzung des leichtlöslichen Natriumsalzes mit Cl_2Ba dargestellt, liefert ein undeutlich krystallinisch warzenförmiges Gebilde.

Krystallwasserbestimmung.

0,3247 verloren 0,0092 H_2O
berechnet für 1 Molekül 2,89 %
gefunden 2,83 %

Bariumbestimmung.

0,0546 Substanz gaben 0,0208 SO_4Ba
berechnet für Ba 22,7 %
gefunden 22,3 %

Chlorbestimmung.

0,1736 Subsanz gaben 0,0822 ClAg
berechnet für Cl 11,7 %
gefunden 11,7 %

Kupfersalz.

$[C_6H(CH_3)_3ClSO_3]_2Cu$

Krystallisiert wie das schwer lösliche in hellblauen Blättchen, die in Wasser etwas leichter löslich sind, ebenfalls ohne Krystallwasser.

Sulfamid.

$C_6H(CH_3)_3ClSO_2NH_2$. 166°

Durch Verreiben des leicht löslichen sulfonsauren Natriumsalzes mit PCl_5 und Eintragen des Produktes in conc. Ammoniakflüssigkeit erhalten, krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln, sein Schmelzpunkt liegt bei 166°.

Konstitutionsbestimmung.

Um zur Konstitution der unbekannten Chlorverbindung zu gelangen, versuchte ich die Natronsalze mittels Zinkstaub und Ammoniak zu entchloren. Die Salze wurden mit Ammoniak und Zinkstaub innig zusammengerieben und längere Zeit sich selbst überlassen, zur Trockene verdampft und die Sulfamide auf bekannte Weise dargestellt. Würde es mir gelungen sein, das Chloratom aus dieser Verbindung zu entfernen, so würde ich zu zwei der Konstitution nach bekannten Sulfamiden des Pseudocumols gelangt sein.

Es zeigte sich jedoch, dass eine Entchlorung mittels Zinkstaub und Ammoniak nicht herbeigeführt worden war, denn ich erhielt dieselben chlorhaltigen Sulfamide vom Schmelzpunkt 177 ° und 166 ° zurück.

Da die Resultate hierbei erfolglos blieben, schlug ich einen anderen Weg zur Entchlorung ein. Die Sulfamide wurden in alkoholischer Lösung anhaltend auf dem Wasserbade mit Natriumamalgam behandelt, jedoch gelang die Entchlorung auch auf diese Weise nicht; immer resultierten die angewandten Sulfamide.

Ich musste also zu einem anderen Konstitutionsbeweis meine Zuflucht nehmen.

Ich beschloss daher, da nur geringe Mengen des flüssigen Derivats vorhanden waren, durch Farbenreaktion der Diamine zum Ziele zu gelangen. Diese stellte ich auf die bekannte Weise aus dem Dinitrokörper dar.

Dinitroprodukt des flüssigen Chlorpseudocumols.

$$C_6(CH_3)_3Cl(NO_2)_2 \quad 164^0$$

In ein Gemisch von 2 Teilen SO_4H_2 und 1 Teil NO_3H wurde das flüssige Derivat eingetragen, nach wenigen Minuten färbte sich der Körper dunkler, wurde dickflüssiger und schliesslich fest. Das Gemisch wurde dann einen Tag sich selbst überlassen, in Eiswasser gegossen und aus Alkohol umkrystallisiert, es krystallisierte aus diesem Lösungsmittel in wunderschönen, langen, dicken Nadeln vom Schmelzpunkt 164°.

Chlorbestimmung.

0,1716 gaben 0,1053 ClAg

berechnet für Cl	14,5 %
gefunden	15,1 %

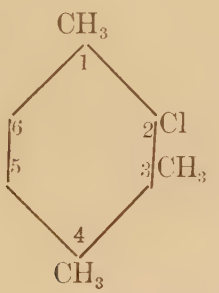
Stickstoffbestimmung.

0,1034 Substanz gaben bei 21° und 771 mm. Druck 10,2 ccm. N

berechnet für N	11,4 %
gefunden	11,6 %

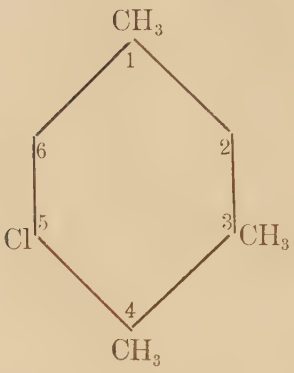
Dieses Nitroprodukt wurde mit der dreifachen Menge roher conc. Salzsäure und $1^1/_2$ Mol. Zinn der Reduktion unterworfen; schon in der Kälte trat selbige ein, wurde jedoch durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt. Das Zinndoppelsalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und aus dem salzsauren Salz die Base freigemacht.

Fügt man zu der Lösung des salzsauren Salzes einige Tropfen Eisenchlorid, so tritt nach einiger Zeit eine rubinrote Färbung ein, welche charakteristisch für die Orthodiamine ist, mithin kann dem neuen chlorhaltigen Derivat nur folgende Formel zukommen:



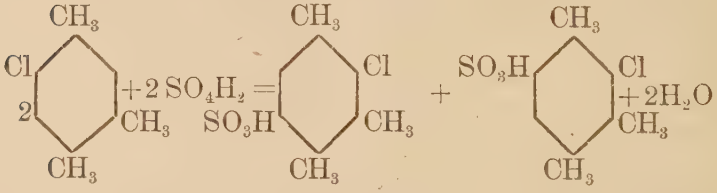
Das Chloratom muss also, da die Orthostellung 5, 6 durch NH_2 ersetzt ist, 1, 3, 4 aber durch Methylgruppen, von 6 nach 2 gewandert sein.

Die Vermuthung, dass vielleicht dem neuen Chorderivat diese Formel:



zukomme, nach welcher die beiden NO_2 resp. NH_2 Gruppen in Stellung 6 und 2 sich befinden, wurde durch das Nichtauftreten der für die Metadiamine charakteristischen Färbung mittels salpetriger Säure nachgewiesen.

Das feste Chlorpseudocumol verhält sich also ganz analog dem Brompseudocumol. Die beiden Sulfonsäuregruppen müssen jedenfalls dieselben Stellungen einnehmen, wie die beiden NO_2 Gruppen und man kann sich also diesen Vorgang: „Einwirkung der Schwefelsäure auf festes Chlorpseudocumol“ durch folgende Formel ausgedrückt denken:



Von dem festen Chlorpseudocumol wurde auch das Dinitroprodukt dargestellt.

Dinitrochlorpseudocumol.

$$C_6(CH_3)_3Cl(NO_2)_2.\ 201^0$$

Es erwies sich überaus praktisch statt eines Gemisches von SO_4H_2 und NO_3H folgendes Verfahren einzuschlagen. Die Substanz wurde in conc. SO_4H_2 womöglich gelöst, darauf die berechnete Menge Salpeter in schwefelsaurer Lösung unter Abkühlen zugesetzt und einige Zeit stehen gelassen. Das Gemisch wurde dann in H_2O gegossen und das Reaktionsprodukt aus Alkohol umkrystallisiert. Der entstandene Dinitrokörper ist in Alkohol sehr schwer löslich, konnte also leicht rein erhalten werden, sein Schmelzpunkt lag bei 201°.

Chlorbestimmung.

0,1144 gaben 0,0702 ClAg

berechnet für Cl	14,5 %
gefunden	15,1 %

Stickstoffbestimmung.

0,1288 gaben bei 18° C. und 766 mm. 13 ccm. N

berechnet für N	11,4 %
gefunden	11,7 %

Dieses Verfahren ist insofern den gewöhnlichen Nitrierungsmethoden vorzuziehen, da sich hierbei keine Oxydationsprodukte bilden, während bei Versuchen, den Körper mit SO_4H_2 und NO_3H zu nitrieren, fast stets Oxydationsprodukte erhalten wurden.

Auch dieser Körper wurde der Reduktion unterworfen. Das Diamin wurde auf dieselbe Weise, wie das oben beschriebene dargestellt; doch ist sein Verhalten ein ganz anderes. So wie es mit der Luft in Berührung kommt, färbt es sich, wird blau und kann auf keine Weise rein erhalten werden, während das Diamidoprodukt, welches dem flüssigen Chlorderivat angehört, krystallisiert erhalten wurde.

II.

Beitrag zur Kenntnis bromierter Mesitylene.

Durch Einwirkung von Brom auf Mesitylen im Dunkeln erhielten Fittig und Storer[1]) ein Oel, welches zwischen 220 und 230° siedete; durch wiederholtes Fraktionieren blieb der Siedepunkt konstant bei 225°, es wurde erst bei —1° fest. Durch Analyse fanden sie, dass das erhaltene Oel Monobrommesitylen $C_6H_2(CH_3)_3Br$ sei.

Lässt man nochmals 2 Moleküle Brom auf das gebildete Monobrommesitylen unter denselben Bedingungen wie oben angegeben einwirken, so bildet sich das Dibrommesitylen[2]) $C_6H(CH_3)_3Br_2$ vom Schmelzpunkt 64°. Aus Alkohol krystallisiert das Produkt in wunderschönen Nadeln. Es ist nie zu vermeiden, dass sich stets, wenn auch nur in geringer Menge, Tribrommesitylen $C_6(CH_3)_3Br_3$ als Nebenprodukt bildet; seine Löslichkeit ist von der des Dibrommesitylens jedoch so verschieden, dass es leicht

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 147. pag. 6.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 147. pag. 9.

ist, durch fraktionierte Krystallisation beide zu trennen. Schmelzpunkt des Tribrommesitylens 225°.

Das Mono- sowohl wie das Dibrommesitylen bilden den Gegenstand der nachstehenden Abhandlung.

Es interessierte mich zu erfahren, ob sich das Sulfochlorid und Sulfamid der Monobrommesitylensulfonsäure eben so schwer gewinnen liesse, wie die beiden Körper der Dibrommesitylensulfonsäure. Trotzdem verschiedene Salze der Monobrommesitylensulfonsäure von Rose[1]) dargestellt wurden, ist es mir nicht gelungen in irgend einer Abhandlung die Darstellung des Sulfochlorids und Sulfamids zu finden.

Monobrommesitylensulfonsäure.

$C_6H(CH_3)_3BrSO_3H$

Zur Darstellung der Monobrommesitylensulfonsäure schlug ich insofern einen anderen Weg ein, als ich nämlich nicht wie Rose Brom bei gewöhnlicher Temperatur auf die Mesitylensulfonsäure einwirken liess, sondern nach dem Verfahren von Kelbe und Pathe[2]), die dieses Verfahren mit Vorteil bei den Xylolsulfonsäuren angewandt hatten, Brom in salzsaurer Lösung bei 50° einwirken liess, Die Operation wurde folgermassen ausgeführt.

Mesitylen[3]) wurde in warmer gewöhnlicher oder schwach raucher Schwefelsäure gelöst. Die Mischung erstarrte im Glas zu einem krystallinischen Brei der Sulfonsäure. Von der überschüssigen Schwefelsäure

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 164. pag. 53.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX. pag. 1546.
[3]) Jacobsen, Annal. d. Chem. u. Pharm. 146. pag. 55.

durch Absaugen befreit, wurde selbige direkt in Wasser gelöst und auf dem Wasserbad bis 50° erwärmt. Alsbald wurde Brom in salzsaurer Lösung zugesetzt; es ist gleich, ob man das Brom allmälig oder die ganze Menge auf einmal zu der wässerigen Sulfonsäure zufliessen lässt. Nach wenigen Minuten ist sämmtliches Brom absorbiert, die Flüssigkeit trübt sich, und nach längerem Stehenlassen bemerkt man das Abscheiden eines Oels. Die darüber stehende Flüssigkeit wurde von dem Oel abgegossen und letzteres durch fraktionierte Destillation und Krystallisation des erstarrten Anteils:

als Monobrommesitylen, Siedepunkt 225°,
als Dibrommesitylen, Schmelzpunkt 64°,
als Tribrommesitylen, welches zwar nur in geringer Menge entstanden war, aber genügend, um festzustellen, dass sein Schmelzpunkt über 200° lag, als solches angesehen wurde.

Die Sulfonsäuren wurden mit kohlensaurem Barium gesättigt und die Bariumsalz-Lösung eingeengt.

Bariumsalz.

$$[C_6H(CH_3)_3BrSO_3]_2Ba + 4\,H_2O$$

Das Bariumsalz schied sich beim Erkalten der wässerigen Lösung in konzentrischen Gruppen breiter Nadeln aus.

Krystallwasserbestimmung.

0,1265 verloren 0,0034 H_2O

berechnet für 1 Molekül	2,53 %
gefunden	2,68 %

Bariumbestimmung.

0,2439 gaben 0,0804 SO_4Ba

berechnet für Ba 19,79 %

gefunden 19,37 %

Brombestimmung.

0,1546 gaben 0,0842 BrAg

berechnet für Br 23,08 %

gefunden 23,1 %

Zum Vergleich wurde noch das charakteristische Kupfersalz $[C_6H(CH_3)_3BrSO_3]_2Cu + 4\,H_2O$ und das Kaliumsalz $C_6H(CH_3)_3BrSO_3K + 1\,H_2O$ dargestellt. Alle drei Salze erwiesen sich mit den von Rose[1]) beschriebenen identisch.

Sulfochlorid.

$C_6H(CH_3)_3BrSO_2Cl$. 46°

Aus dem Natronsalz wurde durch Verreiben mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des Gemisches in Wasser das Sulfochlorid gewonnen. Im Wasser schied es sich als Oel ab, das allmälig fest wurde. Nachdem die Lösung sich geklärt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen und das Sulfochlorid mit Aether extrahiert. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb ein Oel, welches erst nach längerem Stehen, sonst durch irgend einen äusseren Anlass, durch Reiben mit einem Glasstabe erstarrte und zwar in langgestreckten Nadeln. Sein Schmelzpunkt lag bei 46°.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 164. pag. 60.

Sulfamid

$C_6H(CH_3)_3BrSO_2NH_2$. 157—158°

Durch Eintragen des Sulfochlorids in conc. Ammoniakflüssigkeit wurde das Sulfamid erhalten. Es krystallisierte aus Alkohol in wunderschönen langen Nadeln. Schmelzpunkt 157—158°.

Stickstoffbestimmung.

0,0627 gaben 3 ccm. N bei 21° und 759 mm. Druck

berechnet für N	5,08 %
gefunden	5,4 %

Dibrommesitylensulfonsäure.

$C_6(CH_3)_3Br_2SO_3H$

Das Dibrommesitylen wurde, wie oben angegeben, nach dem Verfahren von Fittig und Storer gewonnen.

Brombestimmung.

0,2788 Substanz gaben 0,3798 BrAg

berechnet für Br	57,5 %
gefunden	57,9 %

50 gr. Dibrommesitylen wurden allmälig in die fünffache Menge Schwefelsäurechlorhydrin eingetragen. Unter Erwärmen löste es sich bald auf, die Lösung färbte sich zuerst schön rot, wurde dann immer dunkler. Nachdem das Dibrom-

mesitylen vollständig aufgelöst war, wurde das Gemisch in flache Schalen gegossen und der Luft ausgesetzt. Durch die Feuchtigkeit der Luft schieden sich alsbald warzenförmige Gebilde am Rande der Schale ab. Durch Eiszusatz wurde das Abscheiden der Sulfonsäure beschleunigt. Die abgegossene Flüssigkeit, welche nur Schwefelsäure und Salzsäure, aber keine sulfonsauren Salze erhielt, konnte beseitigt werden. Das Produkt, welches sich auf Wasserzusatz aus der Schwefelsäurechlorhydrinlösung ausgeschieden hatte, wurde mit Wasser extrahiert und die Lösung mit kohlensaurem Barium gesättigt. Zu meinem Verwundern hatte sich verhältnissmässig wenig von dem sulfonsauren Bariumsalz gebildet. Zur Hauptsache waren Sulfone und Sulfochloride entstanden, selbige zu isolieren ist mir nicht gelungen. Mit alkoholischem Kali wurden die Sulfone anhaltend gekocht und der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Beim Verdunsten der Lösung resultierte ein in feinen verfilzten Nadeln krystallisierendes Kaliumsalz, welches in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist.

Kaliumsalz.

$$C_6(CH_3)_3Br_2SO_3K + 1\ H_2O$$

0,1248 verloren 0,0053 H_2O

berechnet für 1 Molekül 4,3 %

gefunden 4,2 %

Da ich durch Ausziehen der Sulfonsäuren mit Wasser und Sättigen mit kohlensaurem Barium wenig oder gar keine Bariumsalze erhalten hatte, musste schliesslich durch Wechselzersetzung des

Kaliumsalzes mittels Chlorbariums das Bariumsalz und aus diesem die weiteren dargestellt werden.

Bariumsalz.

$[C_6(CH_3)_3Br_2SO_3]_2Ba + 1\,H_2O$

Krystallisiert aus der heissen Lösung in hellglänzenden Nadeln.

Krystallwasserbestimmung.

0,1546 verloren 0,0035 H_2O
berechnet für 1 Molekül 2,07 %
gefunden 2,2 %

Bariumbestimmung.

0,1269 gaben 0,0342 SO_4Ba
berechnet für Ba 15,86 %
gefunden 15,84 %

Brombestimmung.

0,1198 gaben 0,1060 BrAg
berechnet für Br 37,60 %
gefunden 37,65 %

Kupfersalz.

$[C_6(CH_3)_3Br_2SO_3]_2Cu$

Durch Zufügen der berechneten Menge SO_4Cu zu dem Bariumsalz dargestellt, ist ebenfalls in heissem Wasser sehr schwer löslich und krystallisiert aus dieser Lösung in glänzenden blaugrünlichen Blättchen.

Magnesiumsalz.

$[C_6(CH_3)_3Br_2SO_3]_2Mg + 2\,H_2O$

Krystallisiert beim Erkalten der wässerigen Lösung in mikroskopisch kleinen Blättchen.

Krystallwasserbestimmung.

0,2000 Substanz verloren 0,0090 H_2O
berechnet für 2 Moleküle 4,6 %
gefunden 4,5 %

Natriumsalz.

$C_6(CH_3)_3Br_2SO_3Na + 2\,H_2O$

Krystallisiert in wunderschönen seideglänzenden weissen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Krystallwasserbestimmung.

0,2770 Substanz verloren 0,0233 H_2O
berechnet für 2 Moleküle 8,65 %
gefunden 8,4 %

Natriumbestimmung.

0,2650 gaben 0,0453 SO_4Na_2
berechnet für Na 6,05 %
gefunden 5,4 %

Ferner möchte ich hier gleich zwei weitere Salze erwähnen, die ich zwar erst bei einer späteren Reaktion erhalten habe.

Ammoniaksalz.

$C_6(CH_3)_3Br_2SO_3NH_4 + 1\,H_2O$

Durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Lösung des Sulfochlorids erhalten, krystallisiert aus Wasser in feinen seideglänzenden Nadeln, etwas leichter löslich als die früher beschriebenen Salze.

Krystallwasserbestimmung.

0,1184 Substanz verloren 0,0051 H_2O

berechnet für 1 Molekül	4,5 %
gefunden	4,3 %

Silbersalz.

$C_6(CH_3)_3Br_2SO_3Ag + 1\,H_2O$

Schied sich auf Zusatz von Silbernitrat aus dem Ammoniaksalz aus, ist ebenso wie das Ammoniaksalz etwas leichter in Wasser löslich, als die übrigen Salze und krystallisiert aus der wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen.

Krystallwasserbestimmung.

0,2827 Substanz verloren 0,0112 H_2O

berechnet für 1 Molekül	3,7 %
gefunden	3,9 %

Silberbestimmung.

0,1341 gaben 0,0408 ClAg

berechnet für Ag	23,2 %
gefunden	23,3 %

Sulfochlorid.

$C_6(CH_3)Br_2SO_2Cl$. 123 °

Dibrommesitylensulfonsaures Kalium wurde mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben und längere Zeit stehen gelassen. Die Verflüssigung trat erst nach 24 Stunden ein. Das Gemisch wurde dann in Wasser gegossen und der ausgeschiedene Körper mit Aether extahiert und schliesslich aus Alkohol durch wiederholtes Umkrystallisieren rein erhalten. Er krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in langen rötlich gefärbten Nadeln, die bei 123 ° schmolzen.

Schwefelbestimmung nach Carius.

0,0557 Substanz gaben 0,0365 SO_4Ba
berechnet für S 8,5 %
gefunden 9,0 %

Trägt man dieses Sulfochlorid in conc. Ammoniakflüssigkeit ein, so scheidet sich ein Körper ab, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol denselben Schmelzpunkt 123 ° zeigte, wie das angewandte Sulfochlorid. Eine qualitative Prüfung auf Stickstoff zeigte, dass durch Schmelzen des Körpers mit metallischem Natrium, Zufügen einiger Tropfen Eisenoxyduloxyds und Uebersättigen mit Salzsäure die Berlinerblaureaktion nicht erfolgte; wurde jedoch dieser Körper längere Zeit mit ganz reiner Natronlauge gekocht, so schied sich auf Zusatz von salpetersaurem Silber Chlorsilber aus, es war hiermit bewiesen, dass das Sulfochlorid durch conc. Ammoniakflüssigkeit nicht zersetzt wurde.

Das Sulfochlorid wurde nun in Alkohol gelöst und bis zur Sättigung Ammoniakgas eingeleitet. Auf dem Wasserbade wurde schliesslich das überschüssige Ammoniak vertrieben, beim Einengen der Flüssigkeit schied sich ein in schönen langen Nadeln krystallisierender Körper aus. Doch konnte auch dieser Körper nicht für das Sulfamid angesehen werden, weil:

1. die Berlinerblaureaktion mittels Eisensalzen und Uebersättigen mit Salzsäure nicht erfolgte,
2. der Körper in Aether vollkommen unlöslich war,
3. durch Nessler'sches Reagens die Ammoniakreaktion sofort erfolgte,
4. auf Zusatz von salpetersaurem Silber ein neuer, in weissen glänzenden Blättchen krystallisierender Körper ausgeschieden wurde.

Durch Untersuchung dieses Silbersalzes, wie schon oben erwähnt, gelangte ich zu dem Schluss, dass ich überhaupt nur ein Salz vor mir hatte, dass das Wasser des Alkohols, als auch das des mitgerissenen Ammoniakgases auf das Sulfochlorid so eingewirkt hat, dass sich Salzsäure aus der Verbindung abspaltete und das Ammoniaksalz regenerierte.

Methylester der Dibrommesitylensulfonsäure.

$$C_6(CH_3)_3Br_2SO_2OCH_3.$$

Wurde das trockne Silbersalz mit Jodmethyl behandelt, so schied sich schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, Jodsilber aus; mit absolutem Aether wurde der Ester der Sulfonsäure

ausgezogen, der beim Verdunsten des Aethers sich in kleinen Nadeln ausschied. Sein Schmelzpunkt lag bei 99—100 °.

Sulfamid.

$C_6(CH_3)_3Br_2SO_2NH_2$.

Da es mir bis jetzt immer missglückte, auf irgend eine Weise zu dem Sulfamid zu gelangen, rieth mir Herr Professor Dr. Töhl die Operation in folgender Weise abzuändern.

Das Sulfochlorid wurde in absolutem Aether gelöst und Ammoniakgas, das sorgfältig getrocknet war, eingeleitet. In der That gelangte ich so zu dem Sulfamid. Nach Verdunsten des Aethers und Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich einen in schönen weissen Blättchen krysallisierenden Körper, der bei 223 ° schmolz.

Stickstoffbestimmung.

0,1111 Substanz gaben bei 21 ° C. und 771 mm. Druck 4 ccm. N

berechnet für N 3,9 %
gefunden 4,1 %

Dibromnitromesitylen.

$C_6(CH_3)_3Br_2NO_2$. 195°.

Nach den Angaben von Janasch und Süssenguth[1]) entsteht beim Nitrieren des Dibrommesitylens mit rauchender warmer Salpetersäure ein Dinitrobrommesitylen vom Schmelzpunkt 194°; da ich beim Nitrieren des Dibrommesitylens mit kalter rauchender Salpetersäure auch ein Nitroprodukt und zwar vom Schmelzpunkt 195° bekommen hatte, so führte ich das von Janasch und Süssenguth angegebene Verfahren nochmals aus, um beide Produkte mit einander zu vergleichen. Das durch warme rauchende Salpetersäure erhaltene Produkt stimmt mit dem von Janasch beschriebenen vollständig überein.

Brombestimmung.

0,2196 Substanz gaben 0,1442 BrAg

berechnet für Br	27,6 %
gefunden	27,9 %

Stickstoffbestimmung.

0,1611 gaben 13,6 ccm. N bei 20° C. und 765 mm. Druck

berechnet für N	9,69 %
gefunden	9,71 %

Durch die starke rauchende Salpetersäure in der Wärme ist also ein Bromatom aus dem Kern vertrieben und an seine Stelle die NO_2-Gruppe getreten.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 215. pag. 248.

Aendert man das Verfahren ab und operiert nur in der Kälte, trägt also Dibrommesitylen in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure ein, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein Körper aus, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol seinen Schmelzpunkt unverändert bei 195° beibehält. Derselbe krystallisiert in langen farblosen Nadeln, die nicht so spröde zu sein scheinen wie die des Dinitrobrommesitylens.

Brombestimmung.

0,2352 gaben 0,2752 BrAg

berechnet für Br	49,5 %
gefunden	49,7 %

Stickstoffbestimmung.

0,2725 Substanz gaben bei 17° C. und 759 mm. Druck 11,2 ccm. N

berechnet für N	4,3 %
gefunden	4,7 %

Dibrommesidin.

$(C_6CH_3)_3Br_2NH_2$. 162°

Das Nitrodibrommesitylen wurde in Eisessig gelöst und allmälig zur Reduktion mit Eisenfeilen versetzt. Das Gemisch wurde 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und die Base mit Natronlauge gefällt. Da der Körper mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig war, wurde der Rest mit Aether ausgeschüttelt, und nach dem Verdunsten des Aethers, um die unangegriffenen Nitroprodukte zu beseitigen, mit conc. Salzsäure ausgekocht. Beim Verdampfen der Lösung schied sich das salzsaure Salz aus,

welches durch Sublimation gereinigt werden konnte. Das salzsaure Salz $C_6(CH_3)_3Br_2NH_2 + HCl$ sublimiert in kleinen farblosen Nadeln.

Chlorbestimmung.

0,1666 Substanz gaben 0,0778 ClAg
berechnet für Cl 10,8 %
gefunden 11,5 %

Die Base wurde aus dem salzsauren Salz durch Alkalien freigemacht und mit Aether extrahiert. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Dibrommesidin in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 162° erhalten.

Oxydation des Dibrommesitylens[1]).

Dibrommesitylen wurde in Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung versetzt. Die Reaktion verlief schnell. Durch Wasserzusatz schied sich die Säure ab, sie wurde abfiltriert und durch Kochen mit Akalien von dem nicht in Reaktion getretenen Dibrommesitylen getrennt. Ich erhielt eine Säure, welche sich genau nach den Angaben Janasch's verhielt, durch verschiedenmaliges Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol blieb der Schmelzpunkt konstant bei 195°.

Eine weitere Oxydation zu einer Dibromuvitinsäure ist mir nicht gelungen. Die Versuche wurden folgendermassen angestellt. Die Dibrommesitylensäure vom Schmelzpunkt 195° wurde in Alkalien gelöst und diese Lösung mit der berechneten Menge übermangansauren Kaliums unter allmäligem Zu-

[1]) Süssenguth, Annal. d. Chem. u. Pharm. 215. pag. 250.

fliessenlassen versetzt. Die erhaltene Säure wurde wieder als die in Arbeit genommene Dibrommesitylensäure erkannt. Der Schmelzpunkt war vollständig unverändert geblieben. Es ist jedenfalls der Vorgang bei der Oxydation so zu erklären, dass der Teil, welcher durch übermagansaures Kalium oxydiert wurde, direkt zu Kohlensäre verbrannte und die zurückgebliebene Säure durch $KMnO_4$ nicht weiter angegriffen wurde.

Weiter versuchte ich das von mir dargestellte Mononitrodibrommesitylen, Schmelzpunkt 195°, zu oxydieren. Die Operation wurde in zwei verschiedenen Phasen ausgeführt.

Ein Teil wurde mit Salpetersäure, die mit zwei Teilen Wasser verdünnt war, am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, es war jedoch schwierig hierbei zum Ziel zu gelangen, da das Produkt fortwährend sublimierte und natürlich dadurch mit der Salpetersäure wenig oder gar nicht in Berührung kam, auch das Auffüllen von Benzol, dessen Dämpfe die Sublimation verhindern sollten, war nicht geeignet eine Oxydation herbeizuführen.

Der andere Teil wurde in Eisessig gelöst und die berechnete Menge Chromsäure zugesetzt. Die Reaktion führte ich in der Weise aus, dass ich die essigsaure Lösung auf dem Wasserbade erwärmte und vierzehn Tage lang unter Beibehalten einer Temperatur von 50—60° einige Tropfen Chromsäurelösung täglich zufliessen liess. Nachdem die Oxydation sich vollzogen hatte, wurde dem Gemisch Wasser zugesetzt, abfiltriert und der Rückstand mit Alkalien behandelt, es zeigte sich hierbei, dass von den Alkalien sehr wenig gelöst wurde, das meiste also unangegriffenes Mononitrodibrommesitylen war.

Auf Säurezusatz schied sich aus der alkalischen Lösung zwar ein Körper aus, der aber zum Charakterisieren der erwarteten Säure zu winzig war.

Dibromnitromesitylensäure.

$C_6(CH_3)_2Br_2NO_2COOH$. 221—222°

Da die erwähnten Versuche, zu einer Nitrodibrommesitylensäure zu gelangen, nie zum Ziel führten, änderte ich das Verfahren in der Weise ab, dass ich die Dibrommesitylensäure mit rauchender Salpetersäure behandelte. In der Kälte trat keine Reaktion ein, erwärmte ich jedoch das Gemisch auf dem Wasserbade, so währte es nicht zu lange Zeit, bis sämtliche Dibrommesitylensäure von der Salpetersäure gelöst war. Das Produkt wurde dann zwei Tage in der salpetersauren Lösung stehen gelassen. Es zeigte sich, dass ein Teil in wunderbar glänzenden Blättchen auskrystallisiert war.

Vorsichtig wurde die darüberstehende Flüssigkeit von den Krystallen getrennt, in Eiswasser gegossen und abfiltriert.

Beim Auswaschen mit Wasser, um die anhaftende Salpetersäure zu entfernen, merkte ich, dass das ablaufende Wasser die darunterstehende Flüssigkeit trübte, meine Annahme, dass dies von der Säure, welche in Wasser gelöst war, herrühren konnte, wurde bestätigt, denn sowie ich die salpetersaure Lösung mit Aether ausschüttelte, erhielt ich einen nicht unbeträchtlichen Rückstand der erwarteten Säure.

Das auf Wasserzusatz aus der salpetersauren Lösung ausgeschiedene Produkt wurde mit kohlensaurem Barium längere Zeit digeriert, von dem

ungelösten kohlensauren Barium abfiltriert und eingedampft. Das Bariumsalz schied sich in kleinen Nadeln aus; aus diesem Salz wurde die Säure durch Salpetersäure abgeschieden und mit Aether extrahiert, sie schied sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung in kleinen Nädelchen aus. Der Schmelzpunkt lag bei 221—222 °.

Brombestimmung.

0,2249 Substanz gaben 0,2441 BrAg

berechnet für Br 45,33 %

gefunden 45,94 %

Stickstoffbestimmung.

0,1423 Substanz lieferten bei 18,5 ° C. und 763 mm. Druck 5,4 ccm. N

berechnet für N 3,7 %

gefunden 4,3 %

Derjenige Teil, welcher sich in der Salpetersäure in gelben glänzenden Blättchen ausgeschieden hatte, zeigte denselben Schmelzpunkt, lieferte eben dieselben Salze, also wurde mit der oben beschriebenen als identisch gefunden.

In Wasser ist sie merkwürdiger Weise leichter löslich, als die Dibrommesitylensäure und, krystallisiert beim Erkalten daraus in mikroskopischen Nadeln. In Alkohol ist sie ebenfalls leicht löslich,

Bariumsalz.

$[C_6(CH_3)_2Br_2NO_2CO_2]_2Ba + H_2O$

Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Barium gewonnen, krystallisiert beim Verdunsten der Lösung in kleinen Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Krystallwasserbestimmung.

0,3389 Substanz verloren 0,0256 H_2O
berechnet für 3 Moleküle 7,8 %
gefunden 7,5 %

Bariumbestimmung.

0,1832 Substanz gaben 0,0503 SO_4Ba
berechnet für Ba 16,2 %
gefunden 16,1 %

Calciumsalz.

$[C_6(CH_3)_2Br_2NO_2CO_2]_2Ca + 5\,H_2O$

Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Calcium gewonnen, scheidet sich ebenfalls aus dem Lösungsmittel beim Verdunsten in kleinen Nadeln aus, die in Wasser leicht löslich sind.

Krystallwasserbestimmung.

0,3139 Substanz verloren 0,0337 H_2O
berechnet für 5 Moleküle 10,4 %
gefunden 10,8 %

Kupfersalz.

$[C_6(CH_3)_2Br_2NO_2CO_2]_2Cu + 3^1/_2\ H_2O$

Durch digerieren der Säure mit frischgefälltem Kupferoxyd scheidet sich beim Erkalten in blaugrünen Säulen aus.

Krystallwasserbestimmung
zuerst bei 126° schliesslich bei 138–140°.

0,1659 Substanz verloren 0,0154 H_2O
berechnet für $3^1/_2$ Moleküle 9,5 %
gefunden 9,2 %

Methylester der Dibromnitromesitylensäure.

$C_6(CH_3)_2Br_2NO_2CO_2CH_3$

Die Säure wurde in Ammoniakflüssigkeit gelöst und auf dem Wasserbade das überschüssige Ammoniak vertrieben. Es wurde dann salpetersaures Silber hinzugefügt. Die ersten Tropfen lösten sich jedoch in dem noch vorhandenen Ammoniak, nach beträchtlicher Zufuhr von salpetersaurem Silber schied sich das Silbersalz aus, konnte aber, da es sich sofort an der Luft schwärzte, nicht näher untersucht werden. Das Silbersalz wurde schnell zwischen Fliesspapier getrocknet und mit Jodmethyl behandelt. Schon in der Kälte merkte man durch das Ausscheiden von Jodsilber, dass die Reaktion sich vollzogen hatte, sie konnte jedoch durch Erwärmen beschleunigt werden. Der entstandene Ester wurde mit absolutem Aether extrahiert und krystallisierte beim Verdunsten in glänzenden kleinen

Nadeln. Aus verdünntem Alkohol resultierte ein in kleinen Blättchen krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 119°.

Kohlenstoffbestimmung.

0,1348 Substanz gaben 0,1504 CO_2
berechnet für C 29,4 %
gefunden 29,6 %

Wasserstoffbestimmung.

0,1348 Substanz gaben 0,0316 H_2O
berechnet für H 2,4 %
gefunden 2,5 %

Das Verhalten des Dibrommesitylens und der Dibrommesitylensäure gegen warme rauchende Salpetersäure ist ein vollständig verschiedenes. Durch Janasch wurde, wie oben angegeben, das Dibrommesitylen beim Behandeln mit warmer rauchender Salpetersäure in Dinitrobrommesitylen umgewandelt. Ich nahm an, dass derselbe Vorgang sich auch beim behandeln der Dibrommesitylensäure zeigen würde, dass also ein Bromatom durch die starke Salpetersäure aus dem Kern vertrieben und an seine Stelle die NO_2-Gruppe treten würde, war jedoch erstaunt durch das Resultat der Analyse, welches mir anzeigte, das beide Bromatome im Kern erhalten geblieben waren.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock ausgeführt.

Die Anregung dazu wurde mir von dem verstorbenen Prof. Jacobsen gegeben, dem zu danken mir leider nicht mehr vergönnt ist.

Für die Förderung und freundliche Unterstützung bei meinen Untersuchungen will ich nicht versäumen Herrn Prof. Dr. Michaelis und Herrn Prof. Dr. Töhl meinen ehrerbietigsten Dank zu sagen.